



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 04 953 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 40 04 953.1-44
㉑ Anmeldetag: 19. 2. 90
㉒ Offenlegungstag: 22. 8. 91
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 10. 92

⑥ Int. Cl.⁵:
C 08 F 20/06
C 08 F 8/44
B 01 F 17/52
~~B 02 C 23/06~~
C 09 D 17/00
C 09 C 3/10

DE 4004953 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,
DE

㉕ Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

㉖ Erfinder:

Gebauer, Andreas, Dipl.-Chem. Dr.; Landscheidt,
Alfons, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 31 23 732 C2
DE 27 57 329 B1
DE-AS 11 58 713
DE-AS 11 07 937
DE 36 24 813 A1
DE 36 03 392 A1
EP 01 29 329 B1
EP 2 20 726 A2
EP 1 08 842 A1
EP 1 00 948 A1
EP 1 00 947 A1

Referat Hochmolekularbericht 1963: Bull Inst.
Chem.Res.Kyoto 41, 1963, Nr.1, S.103-122;
JP 55-38143 Ref. in CPI Profile Booklet 1980,
31618/18;
JP60 137429-A Ref. in Derwent 85-214092/35;

㉘ Verfahren zur Herstellung von neutralisierten Polyacrylsäuren und ihre Verwendung als Mahl- und
Dispergierhilfsmittel

BEST AVAILABLE COPY

DE 4004953 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren und Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 mol% an Comonomeren, die ein Molekulargewicht von kleiner als 100 000, gemessen bei einem pH-Wert von 8, aufweisen und die zu 10 bis 60 mol% mit Calciumhydroxid neutralisiert sind sowie die Verwendung dieser Produkte als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat.

Die Einsatzzwecke von Polyacrylsäuren sind vielfältig. Genannt seien die Verwendung als Antibelagmittel in Wasserkreisläufen sowie die Verwendung als Mahlhilfsmittel und/oder Dispergierhilfsmittel zur Herstellung von Pigmentaufschlämmungen. Von erheblichem Interesse ist dabei die Mahlung und Dispergierung von Calciumcarbonat. Feingemahlenes Calciumcarbonat wird als Füllstoff in der Papierindustrie eingesetzt.

Üblich ist die Polymerisation der Acrylsäure in einem Lösungsmittel; bevorzugt werden Wasser oder Gemische aus Wasser und Isopropanol verwendet.

In der DE 34 32 082 A1 wird die Herstellung von Erdalkaliacrylat aus Acrylsäure und Erdalkalicarbonat beschrieben. Durch weitere Umsetzung mit Alkalibicarbonat wird schließlich Alkaliacrylat erhalten.

Die EP 01 00 948 betrifft die Verwendung von Polymeren der Acrylsäure als Dispergierhilfsmittel. Die Polyacrylsäure wird dafür nur teilweise neutralisiert.

In der EP 00 46 573 wird erwähnt, daß die als Mahlhilfsmittel beanspruchten Polyacrylsäuren mit Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Zink- oder Calcium-Hydroxiden oder auch mit primären, sekundären oder tertiären Aminen neutralisiert werden können.

Durch Zumischung von C₁ bis C₅-Alkoholen zur neutralisierten wäßrigen Polyacrylsäurelösung kann nach EP 01 27 388 eine Phasentrennung erreicht werden, die zur Reinigung des Polymeren ausgenutzt werden kann. Als für die Neutralisation mögliche Kationen werden Natrium, Kalium, Lithium und Ammonium genannt. Die gleiche Thematik mit denselben Kationen wird auch in der EP 01 29 329 behandelt.

Für die meisten Anwendungen muß die Polyacrylsäure in neutralisierter Form vorliegen. Als Gegenionen werden normalerweise Natrium, Ammonium, Kalium, Calcium, Magnesium, Amine oder Kombinationen davon eingesetzt. Der Anteil von Ionen, die alleine eingesetzt ein unlösliches Polyacrylat bilden, darf naturgemäß nur maximal so hoch sein, daß die Polyacrylsäure noch nicht ausgefällt wird. Aus diesem Grund ist z. B. die maximal mögliche Menge an Calcium-Ionen 60 mol%.

Nach der Lehre der EP 01 00 947 ist es zweckmäßig, als Mahlhilfsmittel Polyacrylsäuren zu verwenden, die teilweise mit Calcium neutralisiert sind. Die Polymerisation findet in Gemischen aus Isopropanol und Wasser statt. Andererseits ist es nicht möglich, in Gegenwart von Isopropanol die teilweise mit Calcium neutralisierte Acrylsäure ohne Ausfällung des Polymerisats zu polymerisieren. Die Neutralisation mit Calcium kann erst dann erfolgen, wenn das Isopropanol aus der Polyacrylsäurelösung abdestilliert ist, da sonst eine Ausfällung des Polymerisats eintritt. Die Neutralisation der Polyacrylsäure mit Calciumhydroxid nach der Polymerisation hat eine Reihe von gravierenden Nachteilen. So ist die benötigte Zeit bis zur Lösung des Calciumhydroxids in der Polymerisatlösung extrem lange, daneben ist auch nach der Neutralisation eine starke Trübung der Polymerisatlösung zu beobachten.

In der DE-AS 11 58 713 werden Salze der Polymetha-

crätsäure beschrieben, wobei der Methacrylsäureanteil mindestens 40% der Gesamtpolymerisate ausmachen muß. Nur bis zu 15% Methacrylsäure können durch Acrylsäure ersetzt werden, ohne daß Verklumpung eintritt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymerisate der Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die teilweise mit Calcium neutralisiert sind und nicht die oben erwähnten Nachteile des Arbeitens nach EP 01 00 947 besitzen.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren bzw. Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 mol% an Comonomeren das in den Ansprüchen gekennzeichnet ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Neutralisation der monomeren Acrylsäure mit Calciumhydroxid wesentlich schneller verläuft und zu besseren Ergebnissen führt als die Neutralisation der Polyacrylsäure nach erfolgter Polymerisation.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polymeren ein Molekulargewicht von 500 bis 50 000 auf, bestimmt nach der Methode der Gelpermeations-Chromatographie, insbesondere ein Molekulargewicht von 3000 bis 9000.

Als Comonomere können N-alkylsubstituierte Acrylamide oder Methacrylamide eingesetzt werden, die am Alkylrest eine tertiäre Aminogruppe tragen.

Beispielhaft seien genannt Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylamino-2,2-dimethylpropylacrylamid, Dimethylamino-2,2-dimethylpropylmethacrylamid und Dimethylaminoethylacrylamid. Die vorgenannten Monomere können auch in quaternierter Form vorliegen, wie z. B. das Trimethylacrylamidopropylammoniumchlorid.

Weitere Beispiele für Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-propan-sulfonsäure, Acrylsäuremethylester, Hydroxypropylacrylat und Acrylnitril.

Durch diese Comonomere soll eine Modifikation der Eigenschaften der Copolymerisate erreicht werden. Nach der Polymerisation wird mit einer wäßrigen monovalenten Base, z. B. Natronlauge, Ammoniak oder Kalilauge die Neutralisation der Polyacrylsäure vervollständigt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können für viele Zwecke verwendet werden. Eine bevorzugte Einsatzmöglichkeit ist die Herstellung von konzentrierten Feststoffaufschlämmungen. Pigmentaufschlämmungen, die unter Anwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate hergestellt werden, zeichnen sich gegenüber den Produkten nach EP 01 00 947 durch eine deutlich verbesserte Lagerstabilität aus.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Verfahrensprodukte insbesondere als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat. Die Einsatzmenge als Mahl- und Dispergierhilfsmittel beträgt dabei zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen Feststoff (Polymerisat) auf Feststoff (Calciumcarbonat).

Die erfindungsgemäßen Polyacrylsäuren können nach an sich bekannten Polymerisationsmethoden erhalten werden. Die Polymerisation wird in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von radikalischen Polymerisationskatalysatoren.

Verwendet werden können Redoxsysteme und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner vom Typ der Azoverbindungen wie z. B. Azoisobuttersäuredinitril. Als Redoxsysteme eignen sich z. B. Kombinationen aus

Wasserstoffperoxid, Salzen der Peroxydischwefelsäure oder tert.-Butylhydroperoxid mit Natriumsulfit oder Natriumdithionit als Reduktionskomponente.

Zur Erzielung der erfindungsgemäßen Molekulargewichte unter 100 000 ist es sinnvoll, die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchzuführen. Als Regler wirksam sind Hydroxylammoniumsalze sowie Mercaptane, z. B. Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure.

Es ist vorteilhaft, die Polymerisation unter adiabatischen Bedingungen durchzuführen. Der Polymerisationsstart erfolgt dann zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen, z. B. bei 20°C. Die durch die freiwerdende Polymerisationswärme erreichte Endtemperatur hängt von den eingesetzten Monomeren und Konzentrationsverhältnissen ab und kann bei einem entsprechenden Druck z. B. bis 180°C betragen.

Die Polymerisation kann auch so durchgeführt werden, daß man einen Teil des Monomergemisches vorlegt, die Copolymerisation startet und dann die Monomerenmischung stetig zudosiert.

Die Temperatur bei der Copolymerisation kann in einem weiteren Bereich schwanken. Je nach verwendeten Katalysatoren können Temperaturen zwischen 50° und 200°C optimal sein. Möglich ist es auch, die Polymerisation am Siedepunkt des Lösungsmittels oder unter Druck bei darüberliegenden Temperaturen durchzuführen.

Vor der Polymerisation wird die Monomerenlösung mit Calciumhydroxid teilneutralisiert. Zweckmäßig ist die Herstellung einer Suspension von Calciumhydroxid in Wasser, in die anschließend die Acrylsäure und eventuell Comonomere eingetragen werden. Möglich ist jedoch auch eine Verfahrensweise, bei der das Calciumhydroxid in die vorgelegte Monomerlösung zugegeben wird. Erfindungsgemäß wird die Acrylsäure zu 10 bis 60 mol% mit Calcium neutralisiert. Bei mehr als 60 mol% Calcium tritt während der Polymerisation eine Ausfällung des unlöslichen Calciumpolyacrylats auf.

Beispiel 1

In 700 g Wasser werden 38 g Calciumhydroxid suspendiert und anschließend 250 g Acrylsäure zugegeben. Innerhalb von 15 min ist das Calciumhydroxid gelöst, die Temperatur steigt dabei von 20° auf 32°C.

Die Trübungsmessung ergibt einen Wert von 3,5 TE(F) (Trübungseinheiten auf Formazin-Standard). Die Trübungsmessung erfolgt nephelometrisch nach der Durchlichtmethode nach DIN 38 404, Teil 2. Nach dem erneuten Abkühlen auf 20°C wird die Polymerisation durch Einrühren von 16 ml Mercaptoethanol, 1 ml 1%iger Eisen(II)sulfatlösung und 5 ml 35%iges Wasserstoffperoxid initiiert. Nach Zugabe der Katalysatoren wird innerhalb von 2 min eine Endtemperatur von ca. 90°C erreicht. Zur Vervollständigung der Reaktion werden 2 ml 40%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 4,5 ml 35%iges Wasserstoffperoxid zugegeben. Die Nachreaktionszeit beträgt 1 Stunde.

Nach Abkühlen auf 60°C wird mit ca. 220 g 45%ige Natronlauge innerhalb von 20 min auf pH-Wert 7 neutralisiert und auf 20°C gekühlt.

Das Endprodukt hat eine Trübung von 10,5 TE(F). Die Molmasse (Mw) beträgt 5491 (s. Tabelle 2).

Vergleichsbeispiel 1

Es wird eine Mischung aus 700 g Wasser und 250 g

Acrylsäure hergestellt. Analog Beispiel 1 wird die Polymerisation bei 20°C initiiert und nach 2 min eine Endtemperatur von ca. 90°C erreicht. Die Nachreaktion erfolgt analog Beispiel 1 innerhalb 1 Stunde. Anschließend wird auf 60°C abgekühlt und 38 g Calciumhydroxid eingetragen.

Nach ca. 2,15 Stunden ist das Calciumhydroxid gelöst, die Trübung des teilneutralisierten Produktes beträgt 37 TE(F). Mit ca. 220 g 45%ige Natronlauge wird innerhalb von 20 min auf pH-Wert 7 neutralisiert und auf 20°C gekühlt.

Das Endprodukt hat eine Trübung von 21,2 TE(F). Die Molmasse (Mw) beträgt 5913 (s. Tabelle 2).

Beispiel 2/Vergleichsbeispiel 2

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 225 g Acrylsäure und 41,7 g 60%ige Trimethylacryloylamidopropyl-ammonium-chlorid-Lösung eingesetzt. Die Neutralisation erfolgt mit 34,7 g Calciumhydroxid und 188 g 45%iger Natronlauge.

Beispiel 3/Vergleichsbeispiel 3

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 200 g Acrylsäure und 50 g Dimethylaminopropylacrylamid eingesetzt.

Die Neutralisation erfolgt mit 30,8 g Calciumhydroxid und 145 g 45%iger Natronlauge.

Beispiel 4/Vergleichsbeispiel 4

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 175 g Acrylsäure und 187,5 g 40%ige Acrylamid-Lösung eingesetzt.

Die Neutralisation erfolgt mit 27,0 g Calciumhydroxid und 146 g Natronlauge.

Beispiel 5/Vergleichsbeispiel 5

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 150 g Acrylsäure und 100 g Methacrylsäure eingesetzt.

Die Neutralisation erfolgt mit 23,1 g Calciumhydroxid und 230 g 45%iger Natronlauge.

Beispiel 6/Vergleichsbeispiel 6

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 125 g Acrylsäure und 125 g 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure eingesetzt.

Die Neutralisation erfolgt mit 19,3 g Calciumhydroxid und 164 g 45%iger Natronlauge.

Tabelle 1

Ergebnisse der Trübungsmessung

	Zeit zur Ca(OH) ₂ - Neutralisation [min]	Trübung nach der Ca(OH) ₂ - Zugabe [TE(F)]	Trü- bung im End- produkt [TE(F)]
Beispiel 1	15	3,5	10,5
Vergleich 1	135	37	21
Beispiel 2	15	5,5	8
Vergleich 2	150	40,5	23,5
Beispiel 3	25	16,5	4,5
Vergleich 3	160	81,5	22
Beispiel 4	20	24	9,5
Vergleich 4	140	26,9	25
Beispiel 5	20	18	8,1
Vergleich 5	115	29	15,2
Beispiel 6	15	26,3	8,3
Vergleich 6	35	18	34

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäße Verfahrensweise bei drastisch verkürzten Neutralisationszeiten zu Produkten mit deutlich reduzierter Trübung führt.

Tabelle 2

Molmasse Mw

	Beispiel	Vergleichsbeispiel
1	5 491	5 913
2	4 317	4 124
3	10 655	11 250
4	18 397	17 891
5	36 320	35 563
6	13 257	13 814

Anwendungsbeispiel 1

Das Polymerisat aus Beispiel 1 wird als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat eingesetzt. In ca. 500 g Wasser werden 22,5 g trockenes Polymerisat (1,18 Gew.-% Feststoff (Polymerisat) auf Feststoff (Calciumcarbonat)) gelöst und darin 1900 g Calciumcarbonat suspendiert. Nach der Mahlung mit einer Laborperlmühle enthält die Aufschlämmung ca. 77% Feststoff, der Mahlgrad ist zu 80% kleiner 1 µm.

Die erhaltenen Viskositätsdaten sind in Tabelle 3 gelistet.

Anwendungs-Vergleichsbeispiel 1

Das Polymerisat aus Vergleichsbeispiel 1 wird analog dem Anwendungsbeispiel 1 eingesetzt.

Tabelle 3

Zeit d (Tage) nach der Mahlung	Anwendungs- beispiel 1 Viskosität [mPa · s]	Anwendungs- Vergleichsbeispiel 1 Viskosität [mPa · s]
0	439	346
1	744	764
7	710	980
14	610	1060

Vergleichsbeispiel 7 (nachgereicht)

Versuch 5 der EP 1 00 947

Es werden 800 g Isopropanol, 480 g gereinigtes Wasser und 0,02 g Eisen-II-sulfat vorgelegt und auf 89°C (Siedetemperatur) erhitzt. Innerhalb von 30 Minuten werden 600 g Acrylsäure, 70 g Wasserstoffperoxid (35%ig) und 12 g Hydroxylaminhydrochlorid in 160 g gereinigtem Wasser zugetropft.

Nach weiteren 30 Minuten Nachreaktionszeit bei Siedetemperatur werden 851 g azeotropes Gemisch abdestilliert, weitere 800 g gereinigtem Wasser zugegeben und noch einmal 593,1 g azeotropes Gemisch abdestilliert. Die Trübungsmessung des Polymerisates ergibt einen Wert von 8,8 TE(F).

500 g des Polymerisates enthalten 220,9 g Polyacrylsäure. 70% der Polyacrylsäure werden mit 190,9 g Natronlauge (45%ig) und 34,0 g Calciumhydroxid neutralisiert. Der Trübungswert des fertigen Endproduktes beträgt auch nach mehreren Stunden noch mehr als 2000 TE(F).

Tabelle 4

Mahlergebnisse

Zeit d (Tage) nach der Mahlung	Viskosität [mPa · s] Standard	EP 1 00 947
0	439	2140
1	744	6140
7	710	3230
14	610	3560

Es zeigt sich, daß das Produkt nach Versuch 5 einen enorm hohen Trübungswert besitzt und im Dispergierverhalten drastisch höhere Viskositäten ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren bzw. Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 Mol% an Comonomeren, die ein Molekulargewicht, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0 von kleiner als 100 000 aufweisen und zu 10 bis 60 mol% mit Calciumhydroxid neutralisiert sind nach an sich bekannten Polymerisationsmethoden, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylsäure vor der Polymerisation mit Calciumhydroxid teilneutralisiert wird und die weitere Neutralisation mit monovalenten Basen nach der Polymerisation

durchgeführt wird, wobei als Comonomere N-alkylsubstituierte Acrylamide oder Methacrylamide, die am Alkylrest eine tertiäre Aminogruppe tragen, in basischer oder in quaternisierter Form; säuregruppenhaltige Monomere wie Methacrylsäure oder 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure und/oder nichtionogene Monomere wie Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäuremethylester, Hydroxylpropylacrylat oder Acrylnitril eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate das Molekulargewicht von vorzugsweise 500 bis 50 000 aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Neutralisation als monovalente Basen Natronlauge, Ammoniak, Kalilauge oder Amine verwendet werden.

4. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten Produkte als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

de4004953/pn

L5 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1991-253409 [35] WPINDEX
DOC. NO. NON-CPI: N1991-193213
DOC. NO. CPI: C1991-110065
TITLE: Neutralised acrylic acid polymers and copolymers prepn. -
by partly neutralising acrylic acid with calcium
hydroxide, polymerising, then further neutralising with
monovalent base.
DERWENT CLASS: A14 A97 E33 F09 G01 P41
INVENTOR(S): GEBAUER, A; LANDSCHEID, A; LANDSCHEIDT, A
PATENT ASSIGNEE(S): (CHFS) CHEM FAB STOCKHAUSEN GMBH; (CHFS) CHEM FAB
STOCKHAUSEN & CIE; (LAND-I) LANDSCHEIDT A; (GEB-I)
GEBAUER A
COUNTRY COUNT: 20
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
→ DE 4004953	A	19910822	(199135)*		4		<--
WO 9112278	A	19910822	(199136)				
RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE							
W: AU CA FI JP NO US							
AU 9172369	A	19910903	(199148)				
DE 4004953	C	19921015	(199242)		5	C08F020-06	<--
FI 9203675	A	19920817	(199247)			C08F000-00	
EP 516656	A1	19921209	(199250)	GE	9	C08F020-06	
R: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
NO 9203237	A	19920818	(199251)			C08F020-06	
JP 05504586	W	19930715	(199333)		5	C08F220-06	
US 5241011	A	19930831	(199336)		4	C08F008-12	
AU 640747	B	19930902	(199342)			C08F020-06	
US 5297740	A	19940329	(199412)		6	B02C001-00	
EP 516656	B1	19940608	(199422)	GE	8	C08F020-06	
R: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
DE 59101881	G	19940714	(199428)			C08F020-06	
ES 2052479	T1	19940716	(199430)			C08F020-06	
ES 2052479	T3	19940816	(199434)			C08F020-06	
NO 179454	B	19960701	(199632)			C08F020-06	
CA 2075925	C	19961015	(199701)			C08F020-06	
FI 97895	B	19961129	(199702)			C08F020-06	
JP 3013263	B2	20000228	(200015)		5	C08F220-06	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 4004953	A	DE 1990-4004953	19900219
DE 4004953	C	DE 1990-4004953	19900219
FI 9203675	A	WO 1991-EP298	19910215
		FI 1992-3675	19920817
EP 516656	A1	EP 1991-903795	19910215
		WO 1991-EP298	19910215
NO 9203237	A	WO 1991-EP298	19910215

		NO 1992-3237	19920818
JP 05504586	W	JP 1991-503975	19910215
		WO 1991-EP298	19910215
US 5241011	A	WO 1991-EP298	19910215
		US 1992-917014	19920807
AU 640747	B	AU 1991-72369	19910215
US 5297740	A Div ex	US 1992-917014	19920807
		US 1993-78713	19930617
EP 516656	B1	EP 1991-903795	19910215
		WO 1991-EP298	19910215
DE 59101881	G	DE 1991-501881	19910215
		EP 1991-903795	19910215
		WO 1991-EP298	19910215
ES 2052479	T1	EP 1991-903795	19910215
ES 2052479	T3	EP 1991-903795	19910215
NO 179454	B	WO 1991-EP298	19910215
		NO 1992-3237	19920818
CA 2075925	C	CA 1991-2075925	19910215
FI 97895	B	WO 1991-EP298	19910215
		FI 1992-3675	19920817
JP 3013263	B2	JP 1991-503975	19910215
		WO 1991-EP298	19910215

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
EP 516656	A1 Based on	WO 9112278
JP 05504586	W Based on	WO 9112278
US 5241011	A Based on	WO 9112278
AU 640747	B Previous Publ.	AU 9172369
	Based on	WO 9112278
US 5297740	A Div ex	US 5241011
EP 516656	B1 Based on	WO 9112278
DE 59101881	G Based on	EP 516656
	Based on	WO 9112278
ES 2052479	T1 Based on	EP 516656
ES 2052479	T3 Based on	EP 516656
NO 179454	B Previous Publ.	NO 9203237
FI 97895	B Previous Publ.	FI 9203675
JP 3013263	B2 Previous Publ.	JP 05504586
	Based on	WO 9112278

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1990-4004953 19900219
 WO 1991-EP298 19910215

REFERENCE PATENTS: EP 100947; US 3705137

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: B02C001-00; C08F000-00; C08F008-12; C08F020-06;
 C08F220-06

SECONDARY: B01F017-52; B02C023-06; C08F002-00; C08F008-44;
 C08F030-04; C08F220-28; C09C003-04; C09C003-10

ADDITIONAL: C01F011-18; C09D017-00

BASIC ABSTRACT:

DE 4004953 A UPAB: 19930928
 Polyacrylic acids (I), including copolymers of acrylic acid (II) with up
 to 50 mol% comonomer(s) (III), having molecular wt (measured at pH 8.0)
 less than 10,000 and 10-60 mol% neutralised with Ca(OH)₂, are prep'd by

partly neutralising (II) with Ca(OH)_2 before polymerisation then further neutralising with monovalent base after polymerisation.

(I) has molecular wt 500-50,000, esp 3000-9000. (III) is N-alkyl-(meth)acrylamide where alkyl gp contains tert amino gp, in basic or quaternised form. (III) contains acid gp, and esp is methacrylic or 2-acrylamido-2-propanesulphonic acid. (III) is nonionic, esp (meth)acrylamide, Me or hydroxypropyl acrylate, or acrylonitrile. Monovalent base is NaOH, NH_3 , KOH, or amine.

USE/ADVANTAGE - Grinding and dispersing auxiliaries for CaCO_3 (claimed), partic for use as filler in paper industry, also in prepn of other concn slurries of solids, partic pigments. (II) is neutralised more quickly with Ca(OH)_2 , slurries of pigments or of CaCO_3 have improved storage stability.

FILE SEGMENT:	CPI GMPI
FIELD AVAILABILITY:	AB; DCN
MANUAL CODES:	CPI: A04-F04; A10-E; A12-W12C; E34-D01; E34-D03; F05-A06D; G01-A01; G01-B03